Zur Kenntniss

der

Sulfophosphazo-Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Arthur Böhme

aus Berlin.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1898.

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0125

Einleitung.

Die Reaktionsprodukte der aromatischen Amine und deren salzsaure Salze auf die Chloride des Phosphors sind in neuerer Zeit vielfach Gegenstand der Untersuchung von A. Michaelis und seiner Schüler gewesen.

Über die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf aromatische Amine ist von Schiff[1], Michaelis und von Soden[2] und von Rudert[3] gearbeitet worden; es gelang ihnen das normale Anilid der Orthophosphorsäure $O=P(C_6H_5NH)_3$ und dessen Homologe darzustellen. Diese Verbindungen zeichnen sich durch gutes Krystallisations-Vermögen aus. Die dabei entstehenden Zwischenprodukte sind von Schulze[4] genauer untersucht.

Die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Anilin ist zuerst von Schiff[5], dann von Chevrier[6] untersucht. Dieselben erhielten das Sulfophosphor-

[1]) Annalen 101, 302.
[2]) Annalen 229, 334.
[3]) Berichte 26, 565.
[4]) Berichte 26, 2937.
[5]) Annalen 101, 303.
[6]) Compl. rend. 66, 748.

säureanilid, aber nicht in reinem Zustande. Es gelang erst Knop[1] die Verbindung rein darzustellen, sowohl auf demselben Wege wie Schiff und Chevrier, als auch durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Anilin. Das Sulfophosphorsäureanilid ist eine gut krystallisirende Verbindung, die bei 153, 5° C. schmilzt.

Rudert[2] liess auf Ortho- und Paratoluidin, Phosphorsulfochlorid einwirken und erhielt so das Ortho- und Parasulfophosphorsäure-o-toluidid.

Erstere Verbindung krystallisirt in farblosen Nadeln, schmilzt bei 134,5° C. und ist in Eisessig, Alkohol und Aceton leicht, in Chloroform, Benzol und Äther schwer löslich. Die Para-Verbindung ist ebenfalls farblos, schmilzt bei 185° C. und ist leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig und Aceton, schwerer in Äther und Benzol.

Nach den Untersuchungen von Michaelis und Schröter[3] bildet sich bei Einwirkung von Phosphortrichlorid auf salzsaures Anilin das Phosphazobenzolchlorid.

$$C_6H_5NH_2HCl + PCl_3 = C_6H_5N:PCl + 3HCl.$$

Bei dieser Reaktion werden also die Wasserstoff-Atome der NH_2-Gruppe durch ein zweiatomiges anorganisches Radikal ersetzt. In derselben Weise sind auch durch Eintritt der Radikale -NCl und -SO ähnlich zusammengesetzte Verbindungen erhalten.

[1]) Inaug. Dissert. Giessen 1888.
[2]) Berichte 26, 569 und 572.
[3]) Berichte 27, 490.

$C_6H_5N:NCl$ = Diazobenzolchlorid.
$C_6H_5N:SO$ = Thionylanilin.

Diese auffällige Ähnlichkeit mit den Diazoverbindungen ist auch für die Nomenklatur dieser Phosphazoverbindungen massgebend gewesen.

Die Einwirkungsprodukte des Phosphoroxychlorids auf salzsaures Anilin, bezw. Toluidin sind einerseits von Michaelis und Schulze[1], andererseits von Michaelis und Silberstein[2] untersucht worden. Erstere stellten so die N-Oxychlorphosphine[3] der aromatischen Amine dar. Sie erhielten z. B. beim Erhitzen von 1 Mol. salzsaurem Anilin mit 1 Mol. Phosphoroxychlorid das Anilin-N-Oxychlorphosphin nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5NH_2HCl + POCl_3 = C_6H_5NHPOCl_2 + 2HCl.$$

Durch Einwirkung von 1 Mol. Phosphoroxychlorid auf 2 Mol. salzsaures Anilin, bezw. Toluidin entstanden die Oxyphosphazo-Verbindungen z. B.

$$2C_6H_5NH_2HCl + POCl_3 = C_6H_5NPONHC_6H_5 + 5HCl$$

Oxyphosphazobenzolanilid.

---

[1]) Berichte 26, 2937.

[2]) Berichte 29, 716.

[3]) A. Michaelis bezeichnet diejenigen Verbindungen, die sich vom Phosphortrichlorid ableiten, indem ein oder zwei Chlor-Atome durch einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest ersetzt werden als Chlorphosphine. Dieselben enthalten die Radikale PCl_2 — und PCl = an Kohlenstoff gebunden. Von diesen eigentlichen Chlorphosphinen unterscheidet Michaelis diejenigen, bei denen die Radikale PCl_2 — und PCl = nicht an Kohlenstoff, sondern an ein anderes Element, wie Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff gebunden sind als o-s- und n-Chlorphosphine. In derselben Weise wurden die Derivate des Phosphoroxychlorids, welche den Rest— $POCl_2$ und =POCl enthielten, als Oxychlorphosphine bezeichnet.

Diese Körper waren entweder in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich oder, wenn sie hoch methylirt waren, sehr schwer lösliche Körper von hohem Schmelzpunkt, die sich gegen Wasser, Alkohol, verdünnte Säuren oder Alkalien sehr beständig zeigten.

Phosphorsulfochlorid liessen Michaelis und Kärsten[1] auf salzsaures Anilin einwirken. Bei Ausführung dieser Versuche ergab sich, dass die Wirkung des Phosphorsulfochlorids mehr der des Phosphortrichlorids als der des Oxychlorids entsprach; denn Schwefel-Verbindungen, die mit denen der N-Oxychlorphosphine analog waren, wurden niemals erhalten, sondern das Produkt der Einwirkung war stets eine Sulfophosphazo-Verbindung, indem direkt zwei Chlor-Atome des Phosphorsulfochlorids durch den zweiwerthigen Rest RN = ersetzt wurden, wenn R ein aromatisches Radikal bedeutet.

$$C_6H_5NH_2HCl + PSCl_3 = C_6H_5N:PSCl + 3HCl.$$

Dieses Verhalten entspricht vollständig dem des Phosphortrichlorids auf salzsaures Anilin.

$$C_6H_5NH_2HCl + PCl_3 = C_6H_5N:PCl + 3HCl.$$

In gleicher Weise stellte Kärsten unter Anwendung von salzsauren Salzen des Parachloranilins, sowie des Ortho- und Paratoluidins und des Pseudocumidins die entsprechenden Sulfophosphazo - Verbindungen dar, von denen ich die des Orthotoluidins auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis näher untersuchte.

[1]) Berichte 28, 1237.

Die Sulfophosphazochloride sind schön krystallisirende Körper, die häufig in grossen messbaren, meist monoklinen Krystallen zu erhalten sind. Sie sind wie die Oxyphosphazo-Verbindungen in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, zeigen aber zum Unterschiede von den Phosphazo-Verbindungen grosse Beständigkeit gegen Alkalien, Säuren und Wasser. Das Chloratom ist in ihnen durch Alkoholreste, Phenylreste und solche der aromatischen Amine, ferner des Piperidins leicht ersetzbar. Auf diese Weise erhielt Kärsten Anilide, Toluide, Piperidide und ebenso Phenyl-, Äthyl- und Kresylester der Sulfophosphazo-Verbindungen. Bei den im experimentellen Theil beschriebenen Versuchen wurde noch das Sulfophosphazo-o-toluolphenetidid und -tetrahydrochinolid nach folgender Gleichung dargestellt.

1) $CH_3C_6H_4N:PSCl + 2NH_2C_6H_4OC_2H_5 =$
$CH_3C_6H_4N:PSNHC_6H_4OC_2H_5 +$
$NH_2C_6H_4OC_2H_5HCl.$
Sulfophosphazo-o-toluol-p-phenetidid.

2) $CH_3C_6H_4N:PSCl + 2C_9H_{11}N =$
$CH_3C_6H_4N:PSNC_9H_{10} + C_9H_{11}NHCl.$
Sulfophosphazo-o-toluoltetrahydrochinolid.

Gleichfalls liess ich die secundären aliphatischen Amine auf das Sulfophosphazo-o-toluolchlorid einwirken und erhielt folgende Verbindungen:

$$CH_3C_6H_4N:PSCl + 2(C_2H_5)_2NH =$$
$$CH_3C_6H_4N:PSN(C_2H_5)_2$$

Sulfophosphazo-o-toluoldiäthylamid $+ (C_2H_5)_2NHHCl$.

Die Ester zeichnen sich ebenso wie die Chloride durch gutes Krystallisationsvermögen und grosse Beständigkeit aus. Durch Behandeln des Sulfophosphazo-o-toluoläthylester mit einem Mol. Natriumäthylat sollte die doppelte Bindung gelöst werden, indem sich ein Mol. Alkohol anlagerte.

$$CH_3C_6H_4N:PSOC_2H_5 + C_2H_5OHa =$$
$$CH_3C_6H_4NH.PS(OC_2H_5)_2.$$

Dieselbe Verbindung hätte auch entstehen müssen, als ich auf 1 Mol. Sulfophosphazo-o-toluolchlorid 2 Mol. Natriumäthylat einwirken liess.

$$CH_3C_6H_4N:PSCl + 2C_2H_5OH =$$
$$CH_3C_6H_4NH.PS(OC_2H_5)_2 + HCl.$$

Das Verhalten des Natriummethylats zu dem Chloride wurde ebenfalls untersucht.

Ich habe ferner Versuche angestellt das Chlor-Atom des Sulfophosphazo-o-toluolchlorids mit Hülfe der Fittig'schen Synthese durch die C_6H_5-Gruppe zu ersetzen;

$$CH_3C_6H_4N:PSCl + C_6H_5Br + Na_2 =$$
$$CH_3C_6H_4N:PSC_6H_5 + NaBr + NaCl.$$

ferner die CH_3-Gruppe des Chlorids mit Kaliumpermanganat zu oxydiren.

$$2\,CH_3\,C_6H_4N:PSCl + 3\,O_2 =$$
$$2\,COOHC_6H_4N:PSCl + 2\,H_2O.$$

Ebenso versuchte ich das S-Atom des Sulfophosphazo-o-toluolchlorids durch Sauerstoff mit Hülfe von Quecksilberoxyd zu ersetzen.

$$CH_3C_6H_4N:PSCl + HgO =$$
$$CH_3C_6H_4N:POCl + HgS.$$

Diese Versuche waren aber ohne Erfolg. Ebenso die Quecksilberchlorid an das Sulfophosphazo-o-toluolchlorid anzulagern, um so ein Doppelsalz zu erhalten.

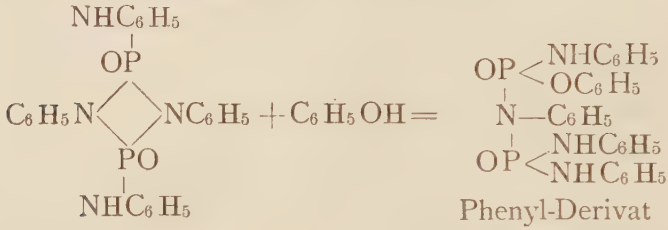
$$CH_3\,C_6H_4N:PSCl + HgCl_2 =$$
$$CH_3\,C_6H_4N:PSCl.HgCl_2$$

Es wurde dann versucht, einige von den Sulfophosphazo-Verbindungen, wie das o-Toluolchlorid und das Sulfophosphazo-o-toluoltetrahydrochinolid zu nitriren, was aber ebenfalls zu keinem Resultat führte, da diese Verbindungen schon mit verdünnter Salpetersäure zersetzt wurden.

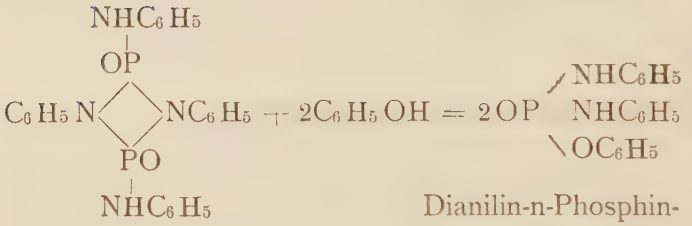
Nachdem nun durch Einwirkung von Phenol auf die Oxyphosphazo-Verbindungen eigenartige Spaltungen der doppelten Bindung beobachtet waren, lag es nahe, analoge Versuche mit den Sulfophosphazoverbindungen anzustellen. Michaelis und Silberstein[1] liessen nämlich auf das Oxyphosphazobenzolanilid Phenol einwirken und erhielten, je nachdem ein oder zwei Mol. Phenol auf zwei

[1]) Berichte 29, 716.

Mol. Oxyphosphazobenzolanilid angewendet wurden, folgende Verbindungen:



Phenyl-Derivat des Oxyphosphazobenzolanilids.



Dianilin-n-Phosphinsäurephenylester.

Bei der ersten Einwirkung wurde eine Bindung des Ringes gelöst und das Phenol trat hinzu, während bei der zweiten Reaktion unter Zerfall des Moleküls zwei Bindungen des Ringes gelöst wurden. Es wurde zu diesem Versuch das von Michaelis und Kärsten[1] zuerst dargestellte Sulfophosphazo-o-toluol-o-toluidid angewendet. Doch gelang es mir nicht, eine gleiche Spaltung zu beobachten.

Das Molekulargewicht der Sulfophosphazo-Verbindungen konnte noch nicht ermittelt werden, weil die bisher dargestellten Verbindungen in einwandfreien Lösungsmitteln, wie Benzol, Eisessig u. s. w. zu schwer löslich waren.

[1]) Berichte 28, 1237.

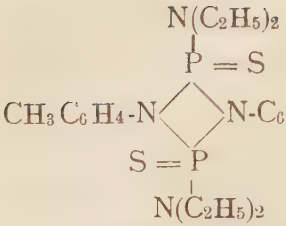
Die im experimentellen Theil der Arbeit beschriebenen Diamin-Verbindungen, wie das Sulfophosphazo-o-toluoldiäthylamid und -dipropylamid ermöglichten es aber Molekulargewichtsbestimmungen nach der Methode von Raoult durch Gefrierpunktserniedrigung mit dem Beckmann'schen Apparat auszuführen, indem als Lösungsmittel Benzol benutzt wurde. Es wurde bei diesen Bestimmungen immer das Doppelte von dem berechneten Molekulargewicht gefunden.

Michaelis und Silberstein kamen bei der Ausführung von Molekulargewichtsbestimmungen der Oxyphosphazo-Verbindungen zu dem Resultat, dass bei allen Körpern die neben P noch NH-Gruppen enthielten, wie z. B.

1) $O{:}P(NHC_6H_5)_3$ = Trianilin-n-phosphinoxyd,

2) $O{:}P(NHC_6H_4CH_3)_3$ = Tri-p-toluidin-n-phosphinoxyd,

ein viel zu kleines Molekulargewicht, jedoch stets mehr als die Hälfte der berechneten Zahl, gefunden wurde. Man ist nun wohl berechtigt zu sagen, dass diese Sulfophosphazoverbindungen, die neben P noch N, gebunden an zwei Alkylreste enthalten, immer das doppelte Molekulargewicht zeigen, z. B.



Sulphophosphazo-o-toluoldiäthylamid.

Jedoch ist eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nicht immer massgebend, da z. B. die Oxime in diesem Lösungsmittel das doppelte Molekulargewicht zeigen, während sie doch das einfache besitzen. Leider konnten Bestimmungen mit Hülfe von Eisessig nicht ausgeführt werden, weil die Verbindungen darin zu schwer löslich sind.

Zur Kontrolle wurde mit dem Apparate, mit dem die folgenden Bestimmungen ausgeführt sind, die Molekulargrösse des Naphtylamins bestimmt.

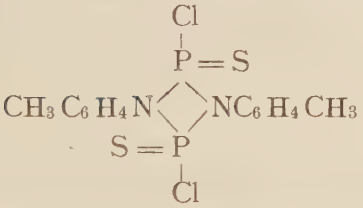
Gr. Substanz	Gr. Benzol	Beobachtete Erniedrigung	Gr. Substanz auf 100,0 g Benzol	Gefundenes Molek.-Gew.
Naphthylamin.				
$C_{10}H_7NH_2 = 143$ M.-Gew.				
0,6444	30,571	0,75	2,1078	137,7
Sulfophosphazo-o-toluoldiäthylamid.				
$CH_3C_6H_4N:PSN(C_2H_5)_2 = 240$ M.-Gew.				
1,1243	33,11	0,37	3,3956	449,7
1,2416	32,43	0,38	3,8285	493,6
Sulfophosphazo-o-toluoldipropylamid.				
$CH_3C_6H_4N:PSN(C_3H_7)_2 = 268$ Mol.-Gew.				
1,3587	30,722	0,37	4,4225	585,6
1,0218	30,07	0,285	3,3980	584,2

Experimenteller Theil.

Sulfophosphazo - o - toluolchlorid

$CH_3C_6H_4N:PSCl$

oder



Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man 1 Mol. trocknes salzsaures Orthotoluidin mit 2 Mol. Phosphorsulfochlorid[1] im Ölbade und am Rückflusskühler, der oben durch ein Chlorcalciumrohr vor Zu-

[1]) Die einfachste u. ergiebigste Methode zur Darstellung von Phosphorsulfochlorid ist die von Heury, die ich auch zur Darstellung des von mir gebrauchten Phosphorsulfochlorids stets angewendet habe. Es wurde hiernach Phosphortrichlorid mit einem geringen Ueberschuss des berechneten Schwefels im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden lang auf 180° C. erhitzt. Die erhaltene bräunliche Flüssigkeit wurde dann fraktionirt und der bei 125°—128° C. übergehende farblose Theil, reines $PSCl_3$, aufgefangen.

$$PCl_5 + S = PSCl_3.$$

tritt von Feuchtigkeit geschützt ist, und zwar wurde zuerst auf 130 ° C. erhitzt bis der Kolbeninhalt flüssig war, was unter Salzsäure-Entwickelung ungefähr in 48 Stunden erreicht wurde. Dann liess man die Flüssigkeit noch 4—5 Tage bei ungefähr 180° C. sieden und erhielt schliesslich compakte, sich fest aneinander lagernde Krystalle. Das Erhitzen auf dem Sandbade wie es Kärsten[1] angiebt, ist nicht zu empfehlen, weil hierbei die Temperatur schlecht zu kontrolieren ist und leicht eine harzige Masse, aber keine Krystalle erhalten werden. Ebenso ist es von grosser Wichtigkeit, ganz trocknes salzsaures Salz anzuwenden, das man durch Fällen einer Lösung von Orthotoluidin in Äther mit gasförmiger Salzsäure erhält.

Der nach dem Erkalten des Kolbens erhaltene dicke Krystallbrei wurde mit Hülfe der Pumpe von dem unverändert gebliebenen Phosphorsulfochlorid abgesaugt und die Krystalle mehrmals mit Äther abgewaschen. Nachdem dieselben dann im Mörser zerkleinert waren, wurden sie in möglichst wenig heissem, wasserfreiem Benzol gelöst und die noch heisse Lösung schnell in gut verschliessbare Gläser filtrirt. Nach dem Erkalten waren die Wandungen des Gefässes dicht mit kleinen glasartigen Krystallen besetzt. Durch Einengung der abfiltrirten Benzol-Lösung und ebenso durch Abdestilliren des abgesaugten Phosphorsulfochlorids, in welchem das Chlorid leicht löslich ist, erhielt man neue Mengen dieser Verbindung. Nach öfterem Umkrystallisiren

[1]) Berichte 28,1237.

aus Benzol wurde das Sulfophosphazo-o-toluolchlorid rein erhalten, das dann im Vakuum-Exsikkator über Schwefelsäure und Paraffinschnitzel getrocknet, den angegebenen Schmelzpunkt von 260° zeigte.

Die Ausbeute betrug über 70 % der theoretisch berechneten.

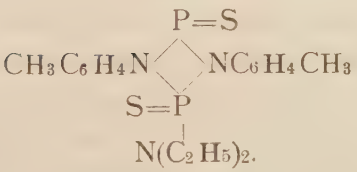
Das Phosphorsulfochlorid wirkte in folgender Weise auf das salzsaure Orthotoluidin ein.

$$CH_3C_6H_4NH_2HCl + PSCl_3 =$$
$$CH_3C_6H_4N : PSCl + 3\,HCl.$$

Sulfophosphazo-o-toluoldiäthylamid.

$$CH_3C_6H_4N : PSN(C_2H_5)_2$$

oder



Schon in der Kälte wirkt das Diäthylamin auf eine Lösung von Sulfophosphazo-o-toluolchlorid ein, indem das Chloratom des Chlorids durch den Diäthylamin-Rest ersetzt wird, während salzsaures Diäthylamin als Nebenprodukt entsteht.

$$CH_3C_6H_4N : PSCl + 2(C_2H_5)_2NH =$$
$$CH_3C_6H_4N : PSN(C_2H_5)_2 +$$
$$(C_2H_5)_2NH\,HCl.$$

Um diese Verbindung darzustellen, wurden 15,0 gr (1 Mol.) Sulfophosphazo-o-toluolchlorid in heissem

Benzol gelöst und die wiedererkaltete Lösung mit 10,8 gr (2 Mol.) Diäthylamin versetzt. Sofort schied sich ein Theil des entstandenen salzsauren Salzes ab und machte die Lösung dickflüssig. Um die Reaktion zu beenden, wurde der Kolbeninhalt eine Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt, dann nach dem Erkalten von dem ausgeschiedenen salzsauren Diäthylamin abfiltrirt und fast zur Trockne eingedampft. Der Rückstand musste dann, um das salzsaure Salz vollständig zu entfernen, längere Zeit und mehrmals mit sehr verdünntem Alkohol behandelt werden, bis das Waschwasser mit Salpetersäure und Silbernitrat keine Reaktion mehr gab. Gleichzeitig gingen die harzigen Bestandteile in Lösung. Nachdem nun die Diäthylamin-Verbindung getrocknet war, wurde sie in möglichst wenig Benzol gelöst und die Lösung mit Petroläther versetzt, bis sie anfing sich zu trüben. Nach längerem Stehen schieden sich dann an den Wandungen des Gefässes sehr kleine, glasklare Krystalle dieser Verbindung ab, die dann im evakuirten Exsikkator über Schwefelsäure und Paraffinschnitzel getrocknet wurden.

Das Sulfophosphazo-o-toluoldiäthylamid krystallisirt in kleinen glasklaren Krystallen wahrscheinlich des monoklinen Systems, schmilzt bei 175° C. und ist leicht in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und nicht in Wasser, Äther und Petroläther löslich.

Stickstoffbestimmung.

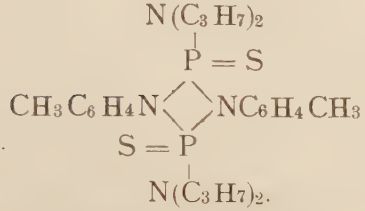
0,1387 gr angewendete Substanz lieferten bei einem

Barometerstande von 755 mm und 13° C. 14 ccm N, was einem Gehalte von 11,85 % Stickstoff entsprach. Berechnet waren 11,66 % N.

Sulfophosphazo-o-toluoldipropylamid.

$$CH_3C_6H_4N:PSN(C_3H_7)_2$$

oder



Das Dipropylamin wirkt ebenso wie das Diäthylamin schon in der Kälte auf eine Lösung von Sulfophosphazo-o-toluolchlorid ein, indem der Rest des Dipropylamins für das Chlor-Atom des Chlorids eintritt unter Bildung von salzsaurem Dipropylamin als Nebenprodukt.

$$CH_3C_6H_4N:PSCl + 2\,(C_3H_7)_2NH =$$
$$CH_3C_6H_4N:PSN(C_3H_7)_2 + (C_3H_7)_2NH\,.\,HCl.$$

Zur Darstellung wurden 20,3 gr (1 Mol.) Sulfophosphazo-o-toluolchlorid in heissem Benzol gelöst und diese Lösung nach dem Erkalten mit 20,2 gr (2 Mol.) Dipropylamin versetzt. Durch das sofort ausgeschiedene salzsaure Dipropylamin war die Lösung dickflüssig geworden. Die Flüssigkeit wurde dann, um die Reaktion zu beenden, noch eine Stunde lang am Rückflusskühler erwärmt und nach dem Erkalten filtrirt. Während das salzsaure Salz zum grössten

Theil auf dem Filter blieb, war das Sulfophosphazo-o-toluoldipropylamid in Lösung. Diese wurde nun zur Trockne eingedampft und der Rückstand mehrmals mit Wasser ausgekocht, es hinterblieb eine klebrige Substanz, die mit kaltem Alkohol behandelt wurde, wodurch die harzigen Bestandteile in Lösung gingen, während die Verbindung als weisses Pulver zurückblieb. Letztere wurde nun abgesaugt, mit kaltem Alkohol abgewaschen und getrocknet, dann in möglichst wenig Benzol gelöst und mit Petroläther bis zur schwachen Trübung versetzt. Es schieden sich dann nach längerer Zeit kleine Krystalle ab, die gesammelt und im Vakuum-Exsikkator über Schwefelsäure und Paraffinschnitzel getrocknet wurden.

Das Sulfophosphazo-o-toluoldipropylamid krystallisiert in kleinen glasklaren Krystallen, wahrscheinlich des monoklinen Systems und schmilzt bei 184° C. Es ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Petroläther und unlöslich in Wasser.

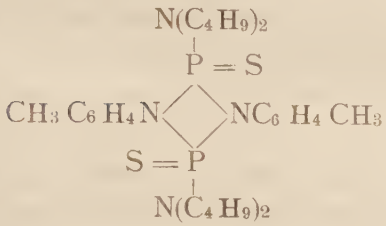
Stickstoffbestimmung:

0,2362 gr Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 747 mm und bei einer Temperatur von 14° C. 21,2 ccm Stickstoff, entsprechend 10,37 % N Berechnet waren 10,45 % N.

Sulfophosphazo-o-toluoldiisobutylamid.

$CH_3C_6H_4N:PSN(C_4H_9)_2$

oder



Diese Verbindung wird genau so dargestellt wie die beiden vorigen. indem 20,3 gr (1 Mol.) Sulfophosphazo-o-toluolchlorid in heissem Benzol gelöst und nach dem Erkalten zu dieser Lösung 25,8 gr (2 Mol.) Diisobutylamin zugesetzt wurden. Die Reaktion ging schon in der Kälte vor sich, wurde aber beendet, nachdem die Flüssigkeit eine Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt war.

$$CH_3C_6H_4N:PSCl + 2(C_4H_9)_2NH =$$
$$CH_3C_6H_4N:PS.N(C_4H_9)_2 + (C_4H_9)_2NH.HCl.$$

Nach dem Erkalten wurde das salzsaure Salz abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Die klebrige Masse wurde dann mehrmals mit Wasser ausgekocht und der Rückstand mit wenig kaltem Alkohol behandelt. Während die harzigen Bestandteile in Lösung gingen, blieb das Sulfophosphazo-o-toluoldiisobutylamid als ein weisses Pulver zurück, das man nun absaugte, mit kaltem Alkohol abwusch und trocknete. Die Verbindung wurde dann in möglichst wenig Benzol gelöst und mit Petroläther bis zur Trübung versetzt. Die nach

einigen Stunden sich abscheidenden Krystalle wurden dann gesammelt und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure und Paraffinschnitzel getrocknet.

Das Sulfophosphazo-o-toluoldiisobutylamid bildet ebenfalls farblose, kleine, glasklare Krystalle, wahrscheinlich des monoklinen Systems, die bei 173° C. schmelzen. Sie sind in Wasser unlöslich, sehr schwer in Äther und Petroläther, schwer in Alkohol und leicht löslich in Benzol und Chloroform.

Stickstoffbestimmung.

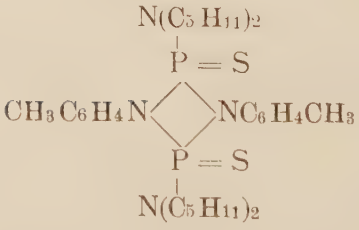
0,2287 gr Sulfophosphazo-o-toluoldiisobutylamid lieferten 18,6 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 10° C. und einem Barometerstande von 744 mm, entsprechend einem Gehalte von 9,53 % N.

Berechnet waren 9,46 % N.

Sulfophosphazo-o-toluoldiamylamid.

$CH_3C_6H_4N : PSN(C_5H_{11})_2$

oder



Der Verlauf der Reaktion bei der Darstellung dieses Körpers ist der gleiche wie bei den vorher beschriebenen Diamin-Verbindungen.

$$CH_3C_6H_4N : PSCl + 2(C_5H_{11})_2NH =$$
$$CH_3C_6H_4N : PS . N(C_5H_{11})_2 + (C_5H_{11})_2NH . HCl.$$

Es wurden 20,3 gr (1 Mol.) Sulfophosphazo-o-toluolchlorid in heissem Benzol gelöst und nach dem Erkalten 31,4 gr (2 Mol.) Diamylamin zugesetzt. Das entstandene salzsaure Diamylamin schied sich sogleich ab. Die Flüssigkeit musste aber noch eine Stunde lang erhitzt werden, um die Reaktion zu beenden. Nach dem Erkalten wurde filtrirt und nachdem die Lösung eingedampft war, wurde der Rückstand mehrmals mit Wasser ausgekocht. Die zurückbleibende harzige Masse behandelte man dann mit wenig kaltem Alkohol, wodurch das Sulfophosphazo-o-toluoldiamylamid als weisses Pulver abgeschieden wurde, während die harzigen Bestandteile in Lösung gingen. Die abgeschiedene Verbindung musste dann abgesaugt, mit kaltem Alkohol abgewaschen und nachdem sie getrocknet war, in möglichst wenig Benzol gelöst werden. Durch Versetzen dieser Lösung mit Petroläther bis zur Trübung erhielt man nach einigen Stunden eine Abscheidung von kleinen Krystallen, die gesammelt und im evakuirten Exsikkator über Schwefelsäure und Paraffinschnitzel getrocknet wurden.

Das Sulfophosphazo-o-toluoldiamylamid krystallisirt wie die vorigen Verbindungen und schmilzt bei 119° C. Es ist leicht in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol, Petroläther und Äther und unlöslich in Wasser.

Stickstoffbestimmung.

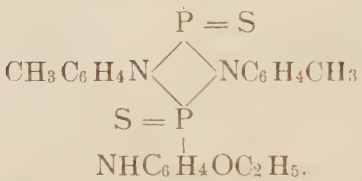
0,2168 gr Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 756 mm und bei einer Temperatur von 11° C. 16 ccm Stickstoff. Dies entspricht einem Gehalte von 8,75 % N.

Berechnet waren 8,64 % N.

Sulfophosphazo-o-toluol-p-phenetidid.

$CH_3C_6H_4N:PSNHC_6H_4OC_2H_5$

oder



Das Paraphenetidin wirkt ebenfalls schon in der Kälte auf eine Lösung von Sulfophosphazo-o-toluolchlorid ein, indem für das Chlor-Atom des Chlorids der Rest des Phenetidins eintritt, während die frei gewordene Salzsäure mit einem zweiten Molekül salzsaures p-Phenetidin bildet.

$$CH_3C_6H_4N:PSCl + 2NH_2C_6H_4OC_2H_5 =$$
$$CH_3C_6H_4N:PSNHC_6H_4OC_2H_5 \cdot NH_2C_6H_4OC_2H_5HCl.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 20,3 gr (1 Mol.) Sulfophosphazo-o-toluolchlorid in heissem Benzol gelöst und zu dieser Lösung 27,4 gr (2 Mol.) Paraphenetidin hinzugesetzt. Die Flüssigkeit, die sich durch das sofortige Abscheiden des salz-

sauren Salzes getrübt hatte, wurde noch einige Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Nachdem dieselbe erkaltet war, filtrirte man von dem salzsauren Phenetidin ab und dampfte das Filtrat bis zur Trockne ein. Der erhaltene harzige Rückstand musste zuerst, um das noch etwa vorhandene freie Phenetidin in salzsaures Salz überzuführen, längere Zeit mit verdünnter Salzsäure und dann, um die Salzsäure wieder zu entfernen, öfters mit lauwarmen Wasser behandelt werden. Die nun fast feste Masse wurde auf Thonplatten gebracht und im Exsikkator gut getrocknet, dann fein gepulvert und mehrmals mit Äther ausgekocht, wodurch die harzigen Bestandtheile in Lösung gingen. Der Rückstand, der noch einige Male mit wasserfreiem Äther behandelt werden musste, um ihn zu trocknen, wurde dann gepulvert, in möglichst wenig wasserfreiem Benzol gelöst und die Lösung mit wasserfreiem Petroläther gefällt. Die Verbindung fiel als amorphes Pulver aus, das dann abgesaugt, mit Petroläther abgewaschen und im Vakuum-Exsikkator über Schwefelsäure und Paraffinschnitzel getrocknet wurde.

Das Sulfophosphazo-o-toluol-p-phenetidid ist ein graues (amorphes) Pulver, dessen Schmelzpunkt nicht ermittelt werden konnte, weil bei 70—90° C. die Substanz unter Entwicklung von Bläschen zersetzt wurde. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol und unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther.

Stickstoffbestimmung.

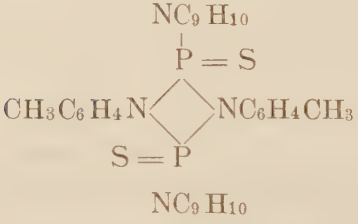
0,1528 g Substanz lieferten bei einem Barometerstande von 763,6 mm und einer Temperatur von 14° C. 12 ccm Stickstoff, was einem Gehalte von 9,29 % N entspricht.

Berechnet waren 9,21 % N.

Sulfophosphazo-o-toluoltetrahydrochinolid.

$CH_3C_6H_4N:PSNC_9H_{10}$

oder



Das Tetrahydrochinolin wirkt bei weitem nicht mehr so energisch auf eine Benzollösung des Sulfophosphazo-o-toluolchlorids ein wie die vorher beschriebenen Verbindungen.

$$CH_3C_6H_4N:PSCl + 2\,C_9H_{11}N =$$
$$CH_3C_6H_4N:PS.NC_9H_{10} + C_9H_{11}N.HCl.$$

Zu einer Lösung von 20,3 gr (1 Mol.) Sulfophosphazo-o-toluolchlorid in Benzol wurden 26,6 gr (2 Mol.) Tetrahydrochinolin hinzugesetzt und die Flüssigkeit mehrere Stunden lang am Rückflusskühler erwärmt. Nach dem Erkalten wurde von dem aus-

geschiedenen salzsauren Salze abfiltrirt und das Filtrat eingedampft. Der erhaltene harzige Rückstand musste mehrere Tage lang mit verdünnter Salzsäure behandelt werden, bis das noch vorhandene freie Tetrahydrochinolin als salzsaures Salz in Lösung gegangen war. Man erhielt so eine feste krümliche Masse, die zerrieben und so lange mit Wasser ausgewaschen wurde, bis das Waschwasser keine Salzsäurereaktion mehr gab. Die dann gut getrocknete Verbindung wurde schliesslich in absolutem Alkohol gelöst und mit wasserfreiem Petroläther gefällt, wodurch man ein amorphes Pulver erhielt, welches im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure und Paraffinschnitzel getrocknet werden musste.

Das Sulfophosphazo-o-toluoltetrahydrochinolid stellt ein gelbes amorphes Pulver dar, dessen Schmelzpunkt ebenso wie der des Phenetidins nicht ermittelt werden konnte, weil bei 117° C. unter Bläschenentwicklung Zersetzung der Verbindung eintrat. Sie ist in Alkohol, Benzol und Eisessig löslich, in Äther, Petroläther, Xylol und Wasser unlöslich.

Stickstoffbestimmung.

0,2863 gr Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 757 mm und einer Temperatur von 20° C. 23,2 ccm Stickstoff, entsprechend einem Gehalte von 9,23 % N.

Berechnet waren 9,33 % N.

Sulfophosphorsäure-o-toluidid.

$$S:P(NHC_6H_4CH_3)_3$$

Um zu untersuchen, ob das Sulfophosphazo-o-toluolchlorid unter Sprengung der doppelten Bindung Toluidin addirt, wurde 1 Mol. Sulfophosphazo-o-toluolchlorid mit 3 Mol. o-Toluidin im geschlossenen Rohr zwei Stunden lang auf 100° C. erhitzt.

Das erhaltene dicke Öl musste dann, um das zweckmässig im Ueberschuss angewendete -o-Toluidin zu entfernen, mit verdünnter Essigsäure behandelt werden. Man erhielt so eine harzige Masse, die mit Wasser ausgewaschen wurde, um das essigsaure Salz und die freie Essigsäure zu entfernen. Der Rückstand wurde dann mit wenig Alkohol behandelt, wodurch sich ein feines Pulver abschied. Das alkoholische Filtrat eingedampft und wieder mit wenig Alkohol behandelt, gab neue Mengen dieser Verbindung. Das Pulver wurde dann in Alkohol gelöst und der Krystallisation überlassen: die Verbindung krystallisirte in feinen sternförmig gruppirten weissen Nadeln aus, die dann abgesaugt im evakuirten Exsikkator über Schwefelsäure und Paraffinschnitzel getrocknet wurden.

Das schon von Rudert[1] aber auf anderem Wege dargestellte Sulfophosphorsäure-o-toluidid krystallisirt in farblosen Nadeln und schmilzt glatt bei 134,5° C. Es ist in Eisessig, Alkokol und Aceton

[1]) Berichte 26, 569 und 572.

leicht, in Chloroform, Benzol und Äther schwer löslich.

Die Umsetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:

1) $CH_3C_6H_4N:PSCl + 2NH_2C_6H_4CH_3 =$

$CH_3C_6H_4N:PSNHC_6H_4CH_3 + CH_3C_6H_4NH_2HCl.$

2) $CH_3C_6H_4N:PSNHC_6H_4CH_3 + CH_3C_6H_4NH_2$

$= CH_3C_6H_4NHPSNHC_6H_4CH_3$

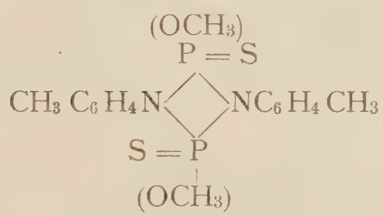
$\qquad\qquad\qquad |$

$\qquad\qquad NHC_6H_4CH_3.$

Sulfophosphazo-o-toluolmethylester.

$CH_3C_6H_4N:PS(OCH_3)$

oder



Dieser Ester bildet sich leicht bei der Einwirkung von 1 Mol. Natriumethylat auf 1 Mol. Sulfophosphazo-o-toluolchlorid, indem Chlornatrium als Nebenprodukt entsteht.

$CH_3C_6H_4N:PSCl + CH_3.ONa =$

$CH_3C_6H_4N:PSOCH_3 + NaCl.$

Zur Darstellung dieser Verbindung löste ich 1,9 gr metallisches Natrium in aceton- und wasserfreiem Methylalkohol, der zuerst über Kalk und dann über metallischem Natrium destillirt war. Zu

dieser methylalkoholischen Natriumethylat-Lösung wurde dann die berechnete Menge 10,2 gr Sulfophosphazo-o-toluolchlorid in fein verriebenem Zustande zugegeben und der Kolbeninhalt ungefähr zwei Stunden lang am Rückflusskühler erwärmt. Nach dem Erkalten goss ich den Kolbeninhalt in einen geräumigen Scheidetrichter, in welchem sich schon Wasser befand und bekam so nach öfterem Schütteln das Chlornatrium vollständig in Lösung. Nachdem dann die Flüssigkeit mehrmals mit Äther ausgeschüttelt war, wurden die vereinigten ätherischen Auszüge, die den Ester gelöst enthielten, noch einige Zeit mit salzsäurehaltigem Wasser im Scheidetrichter geschüttelt, damit die eventuell entstandenen freien Basen, auch Phosphorsäure u. s. w. in Lösung gingen. Die dann getrennte ätherische Lösung musste über frisch geglühter Pottasche getrocknet und filtriert werden. Nach dem Abdestilliren des Äthers hinterblieb ein dickes bräunliches Öl.

Die Verbindung war in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser sehr leicht löslich.

Die ausgeführten Analysen des mehrmals dargestellten Esters waren nicht genau übereinstimmend, was wohl daran lag, dass dem Ester geringe Mengen einer anderen Verbindung beigemengt waren, die vom Ester nicht zu trennen sind.

Die Elementaranalyse ergab folgende Daten:

I 0,3177 gr Subst. gaben 19,5 mm N bei 24° C. u. 765,5 mm B-St.
II 0,2195 „ „ „ 14,1 „ „ „ 21° „ „ 744,5 „ „
III 0.2754 „ „ „ 18,6 „ „ „ 21° „ „ 750,0 „ „
IV 0,1922 „ „ „ 13,2 „ „ „ 22° „ „ 744,0 „ „
V 0,2950 „ „ „ 0,3200 gr Bariumsulfat.

	Gefunden:				Berechnet für
	I	II	III	IV	$CH_3C_6H_4NPSNOCH_3$.
N	6,94%	7,16%	7,58%	7,61%	7,03 %
S	14,9%				16,0 %

Einwirkung von 1 Mol. Natriumäthylat auf 1 Mol. Sulfophosphazo-o-tuluoläthylester.

Es wurden 0,39 gr metallisches Natrium in absolutem Alkohol aufgelöst und nachdem diese Lösung mit 1,26 gr Sulfophosphazo-o-toluoläthylester[1]) versetzt

[1]) Kärsten stellte den Sulfophosphazo-o-tolnoläthylester dar, indem er 1 Mol. Sulfophosphazo-o-toluolchlorid in Benzol löste nnd diese Lösung mit einer anderen von 1 Mol. Natriumäthylat in absolutem Alkohol versetzte. Die Flüssigkeit wurde dann am Rückflusskühler erhitzt und nach dem Erkalten in einen geräumigen Scheidetrichter gegossen, in welchem sich schon Wasser befand. Nach öfterem Schütteln ging das ausgeschiedene Chlornatrium vollständig in Lösung. Es wurde dann die Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt, worin der Ester leicht löslich ist und die getrennte ätherische Lösung nach dem Trocknen der Krystallisation überlassen. Bei Wiederholung dieses Versuches ergab sich, dass die aus Alkohol, Chloroform und Eisessig krystallisirte reine Verbindung nicht den Schmelzpunkt 176° C., wie Kärsten angiebt, sondern 216° zeigte.

Die Umsetzung erfolgte nach folgender Gleichung:

$$CH_3C_6H_4N:PSCl + C_2H_5ONa = CH_3C_6H^4N:PSOC_2H_5 + NaCl.$$

war, wurde sie am Rückflusskühler ungefähr zwei Stunden lang erwärmt. Nach dem Erkalten säuerte ich die Lösung mit Salzsäure an, wodurch sich ein braunes Öl in feinen Tröpfchen abschied. Der Kolbeninhalt wurde dann in einen geräumigen Scheidetrichter gebracht mit Wasser stark verdünnt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die dann über frischgeglühtem Chlorcalcium getrocknete und filtrirte ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdestilliren des Äthers ein gelbes Öl, aus welchem sich nach ungefähr 8 Tagen kleine farblose schwere Krystalle abschieden.

Dieselbe Verbindung wurde auch erhalten, indem ich in eine alkoholische Lösung von 2 Mol. Natriumäthylat 1 Mol. fein zerriebenes Sulfophosphazo-o-toluolchlorid eintrug und ungefähr drei Stunden lang am Rückflusskühler erhitzte. Nach dem Erkalten wurde das ausgeschiedene Chlornatrium abfiltrirt und das mit Wasser stark verdünnte Filtrat mit Salzsäure angesäuert, wodurch sich ein dickes, braunes Öl nach und nach abschied. Die ganze Flüssigkeit musste dann wiederholt im Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt werden. Nachdem die so erhaltene ätherische Lösung noch einige Male mit Wasser behandelt war, um die Salzsäure zu entfernen, wurde sie über Chlorcalcium getrocknet, filtriert und dann der Äther abdestillirt. Es hinterblieb ein braunes Öl, das in Alkohol gelöst und mit gereinigter Thierkohle gekocht, die Farbe nicht veränderte. Nach ungefähr acht Tagen schieden sich

nach und nach aus dem Öl kleine farblose Krystalle ab, die auf Thonplatten gebracht und mit einigen Tropfen Petroläther abgewaschen, ziemlich rein zu sein schienen.

Sie zeigten den Schmelzpunkt 95° C.

Es wurde erwartet, dass sich eine Verbindung von der Zusammensetzung $CH_3C_6H_4NHPS(OC_2H_5)_2$ gebildet hätte, indem der Sulfophosphazo-o-toluoläthylester unter Sprengung der doppelten Bindung 1 Mol. Alkohol nach folgender Gleichung addirte.

1) $CH_3C_6H_4N{:}PSOC_2H_5 + C_2H_5ONa =$
$CH_3C_6H_4NNaPS(OC_2H_5)_2.$

2) $CH_3C_6H_4NNaPS(OC_2H_5)_2 + HCl =$
$CH_3C_6H_4NHPS(OC_2H_5)_2 + NaCl.$

Die Elementaranalyse ergab folgende Daten:

I 0,1020 gr Subst. gaben 8,6 ccm N bei 22° und 749,5 B-St
II 0,1398 „ „ „ 11.6 „ „ „ 22° „ 769,0 „
III 0,2233 „ „ „ 0,5088 CO_2
IV „ „ „ „ 0,1255 H_2O
V 0,1194 „ „ „ 0,2755 CO_2
VI „ „ „ „ 0,0650 H_2O.

Gefunden:

	I	II	III	IV	V	VI
N	9,4%	9,1%	—	—	—	—
C	—	—	62,1%	—	62,8%	—
H	—	—	—	6,2%	—	6,03%

Berechnet für $CH_3C_6H_4NHPS(OC_2H_5)_2$
Stickstoff = 5,40%,

Kohlenstoff = 50,9 %, Wasserstoff = 6,9 %.

Demnach ist der zu erwartende Körper nicht entstanden. Die Analysen deuten mehr darauf hin, dass sich eine Verbindung von folgender Zusammensetzung gebildet hat:

$$\begin{matrix}CH_3C_6H_4NH\\CH_3C_6H_4NH\end{matrix}\!>\!PSOC_2H_5 = \text{N-Dianilin-sulfophosphorsäureäthylester}$$

welche nach dieser Umsetzung entstand:

$$\begin{matrix}CH_3C_6H_4N\cdot PSOC_2H_5\\CH_3C_6H_4NPSOC_2H_5\end{matrix} + 2HOC_2H_5 =$$

$$\begin{matrix}CH_3C_6H_4NH\\CH_3C_6H_4NH\end{matrix}\!>\!PSOC_2H_5 + PS(OC_2H_5)_3.$$

Die procentische Zusammensetzung des N-Dianilinsulfophosphorsaureäthylester ist:

Stickstoff = 8,75 %; Kohlenstoff = 60 %;
Wasserstoff = 6,56 %.

Einwirkung von 2 Mol. Natriummethylat auf 1 Mol. Sulfophosphazo-o-toluolchlorid.

Ich erwartete eine Verbindung zu erhalten, in welcher an dem vorhergenannten Sulfophosphazo-o-toluolmethylester noch ein Mol. Methylalkohol angelagert war.

Hierzu löste ich 2 Mol. metallisches Natrium in acetonfreiem Methylalkohol, der, um ihn wasserfrei zu erhalten, zuerst über Kalk und dann mit metallischem Natrium destillirt war. Diese Lösung wurde dann mit 1 Mol. fein gepulvertem Sulfophosphazo-o-toluolchlorid versetzt und einige Stunden

lang am Rückflusskühler erwärmt. Die nach dem Erkalten von Chlornatrium abfiltrirte Lösung musste dann mit verdünnter Salzsäure angesäuert werden, wodurch sich ein harziges Öl abschied. Die ganze Flüssigkeit wurde hierauf in einen Scheidetrichter gebracht und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die getrennte ätherische Lösung musste dann noch mehrmals mit Wasser behandelt werden, um die freie Salzsäure zu entfernen und wurde schliesslich über frisch geglühter Pottasche getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Äthers hinterblieb eine harzige Masse, die in Folge von Zerzetzung stark nach Mercaptan roch.

Da sich selbst beim längeren Stehen keine Krystalle ausschieden und die Versuche, die Masse im evakuirten Exsikkator auf Thonplatten zu trocknen, erfolglos waren, konnten keine Analysen ausgeführt werden.

Einwirkung von Phenol auf das Sulfophosphazo-o-toluol-o-toluidid.

Bei der Einwirkung von Phenol auf das Sulfophosphazo-o-toluol-o-toluidid wurde erwartet, dass folgende Spaltungen eintreten würden, wie sie Silberstein bei den analogen Oxyphosphazoverbindungen erhielt, als er Phenol auf das Oxyphosphazobenzolanilid einwirken liess.

I) $2\,CH_3C_6H_4NPSNHC_6H_4CH_3 \cdot C_6H_5OH =$

$$CH_3C_6H_4N\begin{cases} PS<\begin{matrix}NHC_6H_4CH_3\\OC_6H_5\end{matrix} \\ PS(NHC_6H_4CH_3)_2 \end{cases}$$

II) $CH_3C_6H_4NPSNHC_6H_4CH_3 + C_6H_5OH =$

$$\begin{matrix} PS<\begin{matrix}NHC_6H_4CH_3\\NHC_6H_4CH_3\end{matrix} \\ | \\ OC_6H_5 \end{matrix}$$

Zu einem grossen Überschuss von wasserfreiem Phenol etwa 14,0 gr, welches auf dem Ölbade auf 120° C. erhitzt war, wurde nach und nach in mehreren Portionen 3,2 gr Sulfophosphazo-o-toluol-o-toluidid[1] eingetragen und dann noch ungefähr zwei Stunden bei derselben Temperatur erwärmt. Die erhaltene klare gelbe Flüssigkeit trübte sich beim Erkalten und wurde fest. Um die in Phenol gelöste Verbindung abzuscheiden, musste zu der noch warmen Flüssigkeit wenig absoluter Alkohol zugesetzt werden, wodurch nach einiger Zeit ein feiner Krystallbrei ausfiel, den ich absaugte; aus dem Filtrat erfolgte nach einigen Tagen noch eine bedeutende Abscheidung von schön ausgebildeten Krystallen. Dieselben wurden dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt

[1]) Kärsten (Berichte 28, 1237) stellte das Sulfophosphazo-o-toluol-o-toluidid $CH_3C_6H_4N:PSNHC_6H_4CH_3$ dar, indem er 1 Mol. Sulfophosphazo-o-toluolchlorid mit 2 Mol. o-Toluidin vorsichtig im Rundkolben erhitzte, wobei der Kolbeninhalt sich nach kurzer Zeit verflüssigte und beim Erkalten eine feste glasige Masse bildete. Dieselbe wurde dann im Mörser zerrieben, öfters mit Wasser ausgekocht, um das salzsaure Salz zu entfernen und der Rückstand mit kaltem Alkohol behandelt, wodurch die harzigen Bestandteile in Lösung gingen, während das Sulfophosphazo-o-toluol-o-toluidid als reines weisses Pulver zurückblieb. Schmelzpunkt 258° C.

und zeigten im evakuirten Exsikkator über Schwefelsäure und Paraffinschnitzel getrocknet denselben Schmelzpunkt wie das angewendete Sulfophosphazo-o-toluol-o-toluidid. Die Elementaranalyse ergab ebenfalls, dass das Toluidid durch das Phenol unverändert geblieben war.

Es wurden dann noch weitere Versuche angestellt, indem ich zwei, später auch vier Stunden lang auf 140°, 160°, 180° und 200° erhitzte, die aber ebenfalls zu keinem Resultate führten.

Demnach scheint die doppelte Bindung in den Sulfophosphazo-Verbindungen so fest zu sein, dass sie durch Phenol nicht gesprengt wird.

Einwirkung von Natrium und Brombenzol auf das Sulfophosphazo-o-toluolchlorid.

Es wurde versucht, in dem Sulfophosphazo-o-toluolchlorid mit Hülfe der Fittig'schen Synthese das Chloratom durch die C_6H_5-Gruppe zu ersetzen.

$$CH_3C_6H_4NPSCl + C_6H_5Br + Na_2 =$$
$$CH_3C_6H_4NPSC_6H_5 + NaBr + NaCl.$$

1 Mol. Sulfophosphazo-o-toluolchlorid wurde in heissem, wasserfreiem Benzol gelöst und nachdem zu dieser wiedererkalteten Lösung ein grosser Überschuss von metallischem Natrium in Drahtform zugesetzt war, goss ich durch das Kühlrohr des Rückflusskühlers die berechnete Menge (1 Mol.) Monobrombenzol. Da nach längerem Stehen in der Kälte

keine Reaktion eintrat, erwärmte ich ungefähr zehn Stunden am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten wurde filtrirt und vom Filtrat das Benzol abdestillirt, es hinterblieb eine harzige Masse, aus der sich beim Behandeln mit Äther geringe Mengen fester Substanz abschieden. Diese wurden abfiltrirt, mit Äther abgewaschen und in Benzol zum Umkrystallisiren gelöst, ich erhielt jedoch bei mehreren Versuchen immer wieder einen harzigen Rückstand, mit dem nichts anzufangen war.

Einwirkung von übermangansaurem Kali und Salpetersäure auf das Sulfophosphazo-o-toluolchlorid.

Mit Hülfe von übermangansaurem Kali sollte die CH_3-Gruppe des Sulfophosphazo-o-toluolchlorids in eine COOH-Gruppe übergeführt und überhaupt die Wirkung oxydirender Substanzen auf diese Verbindungen untersucht werden.

Das fein gepulverte und mit Wasser angeriebene Sulfophosphazo-o-toluolchlorid wurde, nachdem die Mischung alkalisch gemacht war, in der Wärme nach und nach mit einer wässerigen Lösung der berechneten Menge Kaliumpermanganat versetzt. Als nach längerem Kochen die rothe Farbe des übermangansauren Kali nicht mehr verschwand, fügte ich solange Alkohol hinzu, bis die Flüssigkeit farblos war. Nach dem Erkalten wurde von dem abgeschiedenen

Braunstein abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und zur Trockne eingedampft. Den Rückstand behandelte man dann mit absolutem Alkohol, wobei sich nur wenig löste; die Lösung hinterliess nach dem Verdunsten einen harzigen Rückstand. Der bei weitem grössere Theil war in Alkohol unlöslich und zeigte Phosphorsäure- und Schwefelsäure-Reaktionen.

Durch Oxydationsmittel wird also die Verbindung vollständig zerstört. Ähnliche Spaltungen gaben auch die Sulfophosphazo-Verbindungen beim Behandeln mit Salpetersäure.

Es wurde das Sulfophosphazo-o-toluolchlorid fein gepulvert mit Eisessig angeschüttelt und mit rauchender Salpetersäure versetzt, wodurch eine Spaltung in Schwefelsäure, Phosphorsäure und o-Nitrotoluidin eintrat. Einen gleichen Zerfall des Moleküls zeigte das Sulfophosphazo-o-toluoltetrahydrochinolid schon beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure.

Einwirkung von Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid auf das Sulfophosphazo-o-toluolchlorid.

Es wurde versucht, das Schwefel-Atom des Sulfophosphazo-o-toluolchlorid durch das Sauerstoff-Atom des Quecksilberoxyds zu ersetzen.

$$CH_3C_6H_4N:PSCl + HgO =$$
$$CH_3C_6H_4N:POCl + HgS.$$

1 Mol. Sulfophosphazo-o-toluolchlorid wurde in heissem Benzol gelöst und nachdem die Lösung mit 1 Mol. gelben, gefällten Quecksilberoxyd versetzt war, wurde sie vier Stunden lang im Ölbade auf 80^0 erhitzt. Da das Quecksilberoxyd keine Veränderung zeigte, erhöhte ich bei späteren Versuchen die Temperatur auf 100^0 und 120^0, wodurch aber ebenfalls keine Veränderung erzielt wurde.

Andere Versuche, sowohl die Benzollösung des Sulfophosphazo-o-toluolchlorid mit Quecksilberoxyd im zugesehmolzenen Rohr bei verschiedenen Temperaturen zu erwärmen, als auch die beiden gut gemischten Substanzen direkt zu erhitzen, führten ebenfalls zu keinem Resultat.

Bei der Einwirkung von Quecksilberchlorid auf das Sulfophosphazo-o-toluolchlorid wurde erwartet, dass sich eine Quecksilber-Doppelverbindung bilden würde.

$$CH_3C_6H_4N : PSCl + HgCl_2 =$$
$$CH_3C_6H_4N : PSCl.HgCl_2.$$

4,0 gr (1 Mol.) Sulfophosphazo-o-toluolchlorid wurden in ungefähr 300,0 gr absoluten Alkohol gelöst und diese Lösung mit einer anderen von 5,4 gr Quecksilberchlorid in absoluten Alkohol versetzt. Sofort trübte sich die Flüssigkeit und es entstand nach einiger Zeit ein gelber, amorpher Niederschlag, den ich absaugte, mit absolutem Alkohol abwusch und im Vakuum-Exsikkator trocknete. Beim Analysiren dieser Verbindung stellte sich jedoch heraus,

dass das Sulfophosphazo-o-toluolchlorid durch die Einwirkung des Quecksilberchlorids zersetzt wurde und der Niederschlag nichts anderes als Quecksilberoxysulfid war.

Vorliegende Arbeit ist im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock ausgeführt worden.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. A. Michaelis für die mir in liebenswürdiger Weise gewährte Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.